

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Mai 2001 (03.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/30156 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 47/36.
25/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09984

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Oktober 2000 (11.10.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 51 427.5 26. Oktober 1999 (26.10.1999) DE

(71) Anmelder: AVENTIS CROPSCIENCE GMBH
[DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder: SIXL, Frank; Laubusweg 14, 65618 Selters-
Haintchen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CR, CU, CZ, DM,

DZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MX,
NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA,
UZ, VN, YU, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NON-AQUEOUS OR HARDLY AQUEOUS SUSPENSION CONCENTRATES OF ACTIVE SUBSTANCE COMBINATIONS USED FOR PLANT PROTECTION

(54) Bezeichnung: NICHTWÄSSRIGE ODER WASSERARME SUSPENSIONSKONZENTRATE VON WIRKSTOFFMISCHUNGEN FÜR DEN PFLANZENSCHUTZ

(57) Abstract: The invention relates to stable liquid and highly effective suspension concentrates that contain a) one or more solid herbicidal active substances from the group of the sulfonyl ureas in a suspended form, b) one or more active substances that are partially or completely dissolved in component c) and c) one organic solvent or solvent mixture, d) one or more nonionic emulsifiers, e) optionally one or more ionic emulsifiers, f) optionally one or more thickening agents or thixotropic agents and no water or up to 30 % by weight water in dissolved form.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft stabile flüssige und gut wirksame Suspensionskonzentrate, die a) einen oder mehrere feste herbizide Wirkstoffe aus der Reihe der Sulfonylharnstoffe in suspendierter Form, b) einen oder mehrere Wirkstoffe, die partiell oder ganz in der Komponente c) gelöst sind, c) ein organisches Lösemittel oder Lösemittelgemisch, d) einen oder mehrere nichtionische Emulgatoren, e) gegebenenfalls einen oder mehrere ionische Emulgatoren, f) gegebenenfalls ein oder mehrere Verdickungs- oder Thixotropiermittel und kein Wasser oder bis zu 30 Gewichtsprozent Wasser in gelöster Form enthalten.

WO 01/30156 A1

Beschreibung

Nichtwässrige oder wasserarme Suspensionskonzentrate von Wirkstoffmischungen für den Pflanzenschutz

Die Erfindung betrifft lagerstabile, nichtwässrige oder wasserarme Suspensionskonzentrate in Form von Suspensionen, die mindestens einen in der organischen Phase dispergierten Feststoff, speziell aus der Gruppe der herbiziden Sulfonylharnstoffe, und Tenside und weitere, in der organischen Phase gelöste Wirkstoffe enthalten.

Herbizide Wirkstoffe aus der Sulfonylharnstoffreihe, wie z. B. der 1-[(Hetero)Aryl(oxy)-sulfonyl]-3-pyrimidin-2-yl- oder 1-[(Hetero)Aryl(oxy)-sulfonyl]-3-(1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoffe, werden überwiegend in Form wasserdispergierbarer Pulver (WP) oder wasserdispergierbarer Granulate (WG) zubereitet. Ein Grund für die Bevorzugung fester Formulierungen liegt meist in der ausgeprägten Hydrolyseempfindlichkeit der Wirkstoffe dieser Stoffklasse. Da gleichzeitig ihre Löslichkeit in Wasser recht hoch ist, gestaltet sich die Entwicklung flüssiger, auf Wasser basierender Formulierungen extrem schwierig, wenn man die chemische Stabilität des Sulfonylharnstoffs garantieren will. Nur für wenige Spezialfälle sind daher lagerstabile wässrige Suspensionskonzentrate (SC) (siehe EP-0514768) bzw. wässrige Suspoemulsionen (SE) (siehe EP-0514769), die Sulfonylharnstoffe enthalten, in der Literatur beschrieben. Andererseits sind wasserfreie flüssige Formulierungen von Wirkstoffen oder Wirkstoffmischungen mit suspendierten Feststoffen häufig physikalisch instabil. Dispergierte Feststoffe neigt beim Lagern zum Absetzen, Verklumpen, zu Veränderungen in der Viskosität und/oder zu Inhomogenitäten in der Zubereitung.

Die Herstellung flüssiger Formulierungen von herbiziden Sulfonylharnstoffen ist besonders dann von Interesse, wenn diese Wirkstoffe mit flüssigen Adjuvantien und/oder gelösten Wirkstoffen kombiniert werden sollen, welche die anwendungstechnischen Eigenschaften, beispielsweise die herbizide Wirkung,

verbessern sollen. Für zusätzlich enthaltene gelöste Wirkstoffe kommen beispielsweise ein oder mehrere herbizid wirksame Substanzen und/oder ein oder mehrere Safener in Frage, welche eine oder beide der beiden folgenden Eigenschaften aufweisen:

1. Es handelt sich bei dem mit dem Sulfonylharnstoff zu kombinierenden Wirkstoff um eine niedrigschmelzende, organische Verbindung, die nicht ohne weiteres als Spritzpulver (WP) oder wasserdispersierbares Granulat (WG) mit befriedigenden anwendungstechnischen Eigenschaften formuliert werden kann.
2. Es handelt sich um einen Stoff, dessen Wirksamkeit in der Formulierung gesteigert, optimiert oder zuverlässig reproduzierbar ist, wenn er in einem emulgierbaren, organischen Lösemittel gelöst ist oder wenn er mit bestimmten, flüssigen oder gelösten Hilfsstoffen, sogenannten Adjuvantien, kombiniert wird.

Eine kommerziell wichtige Wirkstoffgruppe, welche die obigen Eigenschaften besitzt, ist die der substituierten Phenoxypropionsäurederivate, z. B. der Heteroaryloxyphenoxy- oder der Phenoxyphenoxypropionsäurederivate. So ist z.B. bekannt, dass die Wirkung von Fenoxaprop-P-ethyl gegen wichtige Ungräser verbessert wird, wenn bei der Applikation genügend hohe Mengen eines nichtionischen Netzmittels, z. B. Fettalkoholpolyglykoether (z. B. ®Genapol X-060, Clariant), in der Spritzbrühe gelöst sind. Weiterhin wird Fenoxaprop-P-ethyl für die Anwendung in Getreidekulturen üblicherweise mit dem kulturpflanzenschützenden Stoff (Safener, Antidot) Mefenpyr-diethyl eingesetzt, der mit 52-54 °C einen sehr niedrigen Schmelzpunkt aufweist. Wegen der genannten physikalischen Eigenschaften der Komponenten ist verständlich, dass die handelsüblichen Kombinationen von Fenoxaprop-P-ethyl/Mefenpyr-diethyl flüssig formuliert sind, entweder als Emulsion in Wasser (EW) oder als emulgierbares Konzentrat (EC). Das der gleichen Wirkstoffklasse wie Fenoxaprop-P-ethyl zugehörnde Clodinafop-propargyl hat mit einem Schmelzpunkt von 48,2 - 57,1 °C für Festformulierungen entsprechend ebenfalls ungünstige physikalische Eigenschaften. Kombinationen dieses Herbizides mit dem Safener Cloquintocet-mexyl sind bisher ausschließlich in

Form von emulgierbaren Konzentraten auf dem Markt.

Als weitere Wirkstoffe, die partiell oder ganz in einem organischen Lösungsmittel gelöst eingesetzt werden, kommen z. B. auch Herbizide aus der Gruppe der Hydroxybenzonitrile wie Ioxynil und Bromoxynil und deren handelsübliche Salze und Ester in Frage.

Alternativ kann der vom Sulfonylharnstoff unterschiedliche weitere Wirkstoff ein Safener sein, ohne dass ein weiteres Herbizid enthalten ist, oder es wird ein Wirkstoffgemisch aus einem weiteren Herbizid und einem Safener zugesetzt, wobei, die zusätzlichen Wirkstoffe vorzugsweise weitgehend in einem organischen Lösungsmittel gelöst vorliegen.

Im Gegensatz zu den genannten Wirkstoffen in flüssiger Formulierung werden Herbizide aus der Sulfonylharnstoffreihe wie erwähnt aus Stabilitätsgründen meist als Spritzpulver (WP) oder wasserdispergierbare Granulate (WG) formuliert. Aus EP-0313317 sind jedoch auch nicht-wässrige Suspensionskonzentrate für bestimmte Pyridylsulfonylharnstoffe bekannt, wobei der Wirkstoff in einem Pflanzenöl suspendiert ist, um die herbizide Wirksamkeit und Selektivität des Sulfonylharnstoffs zu steigern. In EP-0313317 wird auf die chemische Stabilität des Sulfonylharnstoffes in der Formulierung nicht eingegangen. Weiterhin fehlen darin Formulierungen von Herbizidmischungen sowie Angaben, welche eine Einschätzung der chemischen oder physikalischen Stabilität von Herbizidkombinationen erlauben würde. Prinzipiell kann der Gehalt an gelösten Wirkstoffen in der organischen Phase die Stabilität der Suspension des Sulfonylharnstoffs beeinträchtigen. Allgemein bekannt ist auch die Möglichkeit, dass die Kombination von Wirkstoffen in einer Coformulierung die chemische Stabilität der Wirkstoffe verringert (sogenannte Inkompatibilität der Wirkstoffe) oder auch deren biologische Verfügbarkeit oder generell Wirksamkeit reduziert.

Hinsichtlich der Kombinationen der Sulfonylharnstoffe mit Wirkstoffen aus anderen Strukturklassen, die vorwiegend nicht als Granulate oder Spritzpulver formuliert werden bzw. formuliert werden können, bestand deshalb die Aufgabe eine flüssige

Formulierung für Sulfonylharnstoffe zu finden, welche bezüglich der physikalischen Stabilität der Formulierung, der chemischen Stabilität der Sulfonylharnstoffe und möglichst auch der biologischen Wirkung der Sulfonylharnstoffe eine Alternative oder eine Verbesserung zu den WP- und WG-Formulierungen darstellt. Es bestand weiterhin die Aufgabe, eine stabile flüssige Formulierung zu finden, die mit den anwendungstechnischen Erfordernissen und den physikalischen Eigenschaften aller enthaltenen Wirkstoffe vereinbar ist.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass man lagerstabile flüssige, wenig Wasser enthaltende oder wasserfreie Formulierungen von Sulfonylharnstoffen und einem oder weiteren Wirkstoffen herstellen kann, indem der feste Sulfonylharnstoff in einem Lösemittel/Tensid-Gemisch, das mindestens einen weiteren Wirkstoff gelöst enthält, dispergiert (=suspendiert) wird.

Gegenstand der Erfindung sind daher flüssige Zubereitungen (Formulierungen) in Form von Suspensionskonzentraten, dadurch gekennzeichnet, dass sie

- a) einen oder mehrere feste herbizide Wirkstoffe aus der Reihe der Sulfonylharnstoffe in suspendierter Form,
- b) einen oder mehrere Wirkstoffe, die partiell oder ganz in der Komponente c) gelöst sind,
- c) ein organisches Lösemittel oder Lösemittelgemisch,
- d) einen oder mehrere nichtionische Emulgatoren,
- e) gegebenenfalls einen oder mehrere ionische Emulgatoren,
- f) gegebenenfalls ein oder mehrere Verdickungsmittel oder Thixotropiermittel und kein Wasser oder bis zu 30 Gew.-Prozent Wasser in gelöster Form enthalten.

Der Gehalt an Sulfonylharnstoff "in suspendierter Form" bedeutet, dass die Gesamtmenge an Sulfonylharnstoff oder ein Teil des Sulfonylharnstoffes ungelöst in fein verteilter Form vorliegt. Somit kann ein Teil des Wirkstoffs auch gelöst vorliegen. Vorzugsweise ist der Sulfonylharnstoff im Suspensionskonzentrat weitgehend ungelöst vorhanden.

Daneben enthalten die erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate gegebenenfalls übliche Haft-, Netz-, Dispergier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel. Falls nicht störend, können gegebenenfalls auch weitere Emulgiermittel, beispielsweise nichtionische, anionische, kationische oder amphotere Emulgiermittel enthalten sein.

Auf der Basis erfindungsgemäßer Formulierungen lassen sich gegebenenfalls auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie z.B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Fungiziden, sowie mit Safenern, Düngemitteln und/oder Pflanzenwachstumsregulatoren herstellen.

Als Wirkstoffe der Komponente b) kommen Wirkstoffe für Pflanzenschutzmittel, beispielsweise Herbizide, sofern sie nicht von Komponente a) umfasst sind, oder Safener, Fungizide, Insektizide, Pflanzenwachstumsregulatoren und dergleichen in Frage.

Vorzugsweise enthalten die Formulierungen als Komponente b) Safener, die in Kombination mit den enthaltenen Herbiziden a) und gegebenenfalls herbiziden Wirkstoffen b) phytotoxische Wirkungen der Herbizide an Kulturpflanzen reduzieren oder verhindern.

Vorzugsweise enthalten die Formulierungen als Komponente b) auch herbizide Wirkstoffe aus der Gruppe der substituierten Phenoxypropionsäurederivate.

Um eine hydrolytische Zersetzung der enthaltenen Sulfonylhamstoffe auszuschließen, kann man die Formulierungen wasserfrei herstellen. Dies bedeutet jedoch unter Umständen einen erheblichen technischen Aufwand, vor allem weil viele Tenside herstellungsbedingt einen Wassergehalt aufweisen.

Überraschenderweise, ist es jedoch nicht nötig, die Formulierungen völlig wasserfrei herzustellen. In bestimmten Grenzen ist die Anwesenheit von Wasser durchaus

tolerierbar. So wurde gefunden, dass in der Regel ein Wassergehalt von bis zu 2 Gew.-%, in Ausnahmefällen bis zu 10 Gew.-% im Suspensionskonzentrat die Stabilität nicht oder nur geringfügig beeinträchtigt. Solange der Wassergehalt nicht eine w/o-Emulsion ergibt, ist weiterhin durchaus denkbar, dass in speziellen Fällen der Formulierung Wasser zugesetzt werden kann, wenn sich hierdurch beispielsweise bestimmte physikalisch-chemische Eigenschaften verbessern lassen, z.B. die Fließfähigkeit des Produktes oder die Spontaneität, mit der die Formulierung bei Verdünnung zur Spritzbrühe in Wasser emulgiert. Der insgesamt tolerierbare Wassergehalt wird stark abhängen von der tatsächlichen Hydrolyseempfindlichkeit der Wirkstoffe und der Löslichkeit des Wassers in der in Frage kommenden Lösemittel/Tensid-Mischung. Im Allgemeinen liegt der Wassergehalt des Produktes im Bereich von 0 bis 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0 bis 3 Gew.-%, ganz besonders von 0 bis 2 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0 bis 1 Gew.-%.

Als Herbizide aus der Sulfonylharnstoffreihe kommen beispielsweise in Frage:

A) Pyrimidinyl- oder Triazinylaminocarbonyl-[benzol-, pyridin-, pyrazol-, thiophen- und (alkylsulfonyl)alkylamino-]-sulfamide und deren Salze. Bevorzugt als Substituenten am Pyrimidinring oder Triazinring sind Alkoxy, Alkyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Halogen oder Dimethylamino, wobei alle Substituenten unabhängig voneinander kombinierbar sind. Bevorzugte Substituenten im Benzol-, Pyridin-, Pyrazol-, Thiophen- oder (Alkylsulfonyl)alkylamino-Teil sind Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkoxyaminocarbonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxyalkyl, (Alkylsulfonyl)alkylamino. Geeignete Sulfonylharnstoffe sind beispielsweise

A1) Phenyl- und Benzylsulfonylharnstoffe und deren Salze und verwandte Verbindungen, z. B.

1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff
(Chlorsulfuron),

1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxypyrimidin-2-yl)harnstoff
(Chlorimuron-ethyl),

1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Metsulfuron-methyl),
1-(2-Chlorethoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Triasulfuron),
1-(2-(2-Methoxyethoxy)phenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Cinosulfuron),
1-(2-(3,3,3-Trifluorpropyl)phenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Prosulfuron),
1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-ethoxy-6-methylamino-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Ethametsulfuron-methyl),
1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)harnstoff (Sulfometuron-methyl),
1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-methylharnstoff (Tribenuron-methyl),
1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Bensulfuron-methyl),
1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-bis-(difluormethoxy)pyrimidin-2-yl)harnstoff (Primisulfuron-methyl),
3-(4-Ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)harnstoff (s. EP-A-79683),
3-(4-Ethoxy-6-ethyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)harnstoff (s. EP-A-79683),
3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-iod-phenylsulfonyl)-harnstoff bzw. -natriumsalz (Iodosulfuron-methyl bzw. dessen Natriumsalz s. WO 92/13845) oder die zugrundeliegende Säure Iodosulfuron oder dessen Salze,
DPX-66037, Triflusulfuron-methyl (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S. 853),
CGA-277476, (Oxasulfuron, s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S. 79),
2-[3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-methylsulfonylamidomethylbenzoessäuremethylester (s. WO 95/10507),
N,N-Dimethyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-

formylaminobenzamid (s. PCT/EP 95/01344),

A2) Thienylsulfonylharnstoffe und dessen Salze, z. B.

1-(2-Methoxycarbonylthiophen-3-ylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Thifensulfuron-methyl),

A3) Pyrazolylsulfonylharnstoffe und dessen Salze, z. B.

1-(4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Pyrazosulfuron-ethyl),

Methyl-3-chlor-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methylpyrazol-4-carboxylat (Halosulfuron-methyl, s. EP 282613),

5-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl-carbamoylsulfamoyl)-1-(2-pyridyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester (NC-330, s. Brighton Crop Prot. Conference - Weeds - 1991, Vol. 1, S. 45 ff.),

DPX-A8947, Azimsulfuron, (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S 65),

A4) Sulfondiamid-Derivate und dessen Salze, z.B.

3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-methylsulfonylaminosulfonyl)harnstoff (Amidosulfuron) und Strukturanaloge (s. EP-A-131258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl.

Schutz, Sonderheft XII, 489-497 (1990));

Cyclosulfamuron, d. h. 1-[2-(Cyclopropylcarbonyl)-phenylsulfamoyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-harnstoff (EP 463287);

A5) Pyridylsulfonylharnstoffe und dessen Salze, z. B.

1-(3-(N,N-Dimethylaminocarbonyl)pyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Nicosulfuron),

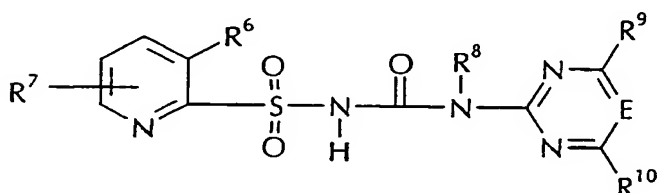
1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Rimsulfuron),

1-(3-Trifluormethylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Flazasulfuron),

2-[3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-6-trifluormethyl-3-pyridincarbonsäuremethylester, Natriumsalz (DPX-KE459, Flupyrsulfuron, s.

Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S. 49).

Pyridylsulfonylharnstoffe und dessen Salze, wie sie in DE-A-4000503 und DE-A-4030577 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R⁶ Iod oder NR¹¹R¹²,

R⁷ H, Halogen, Cyano, (C₁-C₃)-Alkyl, (C₁-C₃)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Halogenalkyl, (C₁-C₃)-Halogenalkoxy, (C₁-C₃)-Alkylthio, (C₁-C₃)-Alkoxy-(C₁-C₃)-alkyl, (C₁-C₃)-Alkoxy-carbonyl, Mono- oder Di-((C₁-C₃)-alkyl)-amino, (C₁-C₃)-Alkyl-sulfinyl oder -sulfonyl, SO₂-NR^aR^b oder CO-NR^aR^b, insbesondere H, R^a, R^b unabhängig voneinander H, (C₁-C₃)-Alkyl, (C₁-C₃)-Alkenyl, (C₁-C₃)-Alkynyl oder zusammen -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅- oder (CH₂)₂-O-(CH₂)₂-,

R⁸ H oder CH₃,

R⁹ Halogen, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₂)-Halogenalkyl, vorzugsweise CF₃, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF₂ oder OCH₂CF₃,

R¹⁰ (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF₂, oder (C₁-C₂)-Alkoxy, und

R¹¹ (C₁-C₄)-Alkyl und

R¹² (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl oder

R¹¹ und R¹² gemeinsam eine Kette der Formel -(CH₂)₃SO₂- oder -(CH₂)₄SO₂ bedeuten,

z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-N-methylsulfonyl-N-methylaminopyridin-2-yl)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze,

A6) Alkoxyphenoxysulfonylharnstoffe und dessen Salze, wie sie in EP-A-0342569 beschrieben sind, vorzugsweise 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze (Ethoxysulfuron),

A7) Imidazolylsulfonylharnstoffe und dessen Salze, z. B.
MON 37500, Sulfosulfuron (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S 57);
TH-913, Imazosulfuron und andere verwandte Sulfonylharnstoffderivate und Mischungen daraus.

Die Sulfonylharnstoffe können unter Austausch eines Wasserstoffatoms (genauer Protons) an ihrer Sulfonamidgruppe $-SO_2NH-$ oder gegebenenfalls anderen Gruppen mit aciden Wasserstoffatomen, z. B. Carboxygruppen, durch ein für die Landwirtschaft geeigneten Kation Salze bilden. Diese Salze sind beispielsweise Metallsalze, vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium- und Kaliumsalze, oder Ammoniumsalze oder auch mit ein bis vier organischen Resten substituierte Ammoniumsalze.

Durch Anlagerung einer geeigneten anorganischen oder organischen Säure, wie beispielsweise HCl, HBr, H_2SO_4 oder HNO_3 , aber auch Oxalsäure oder Sulfonsäuren an eine basische Gruppe, wie z.B. Amino oder Alkylamino, können die Sulfonylharnstoffverbindungen ebenfalls Salze bilden. Geeignete Substituenten, wie z.B. Sulfonsäure- oder Carbonsäure-gruppen, können auch innere Salze mit ihrerseits protonierbaren Gruppen, wie Aminogruppen bilden.

Die Salze werden von den erfindungsgemäß einsetzbaren Sulfonylharnstoffen umfasst, sofern nichts anderes erwähnt ist, und können analog eingesetzt werden.

Bevorzugt geeignet sind die Sulfonylharnstoffe

Chlorsulfuron, Chlorimuron-ethyl, Metsulfuron-methyl, Triasulfuron, Cinosulfuron, Prosulfuron, Ethametsulfuron-methyl, Sulfometuron-methyl, Tribenuron-methyl, Bensulfuron-methyl, Primisulfuron-methyl, Iodosulfuron-methyl, Triflusulfuron-methyl, Oxasulfuron, 2-[3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-methylsulfonylamidomethyl-benzoesäuremethylester, N,N-Dimethyl-2-[3-(4,6-

dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-formylaminobenzamid, Thifensulfuron-methyl, Amidosulfuron, Ethoxysulfuron und deren Salze, insbesondere Chlorsulfuron, Chlorimuron-ethyl, Metsulfuron-methyl, Triasulfuron, Cinosulfuron, Prosulfuron, Ethametsulfuron-methyl, Sulfometuron-methyl, Tribenuron-methyl, Bensulfuron-methyl, Primisulfuron-methyl, Iodosulfuron-methyl-natrium, Triflursulfuron-methyl, 2-[3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-methylsulfonylamidomethyl-benzoesäuremethylester, N,N-Dimethyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-formylaminobenzamid, Thifensulfuron-methyl, Amidosulfuron, Ethoxysulfuron und deren Salze.

Herbizidwirkstoffe aus der Sulfonylharnstoffreihe sind in den erfindungsgemäßen Formulierungen beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Formulierung enthalten.

Geeignete Herbizide vom Typ der substituierten Phenoxypropionsäurederivate (zu Komponente b) sind beispielsweise

B1) Phenoxy-phenoxy- und Benzyloxy-phenoxy-carbonsäure-derivate, z. B.

2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (Diclofop-methyl),

2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-2601548),

2-(4-(4-Brom-2-fluorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. US-A-4808750),

2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-2433067),

2-(4-(2-Fluor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. US-A-4808750),

2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)propionsäuremethylester (s. DE-A-2417487),

4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-en-säureethylester,

2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-2433067),

2-(4-(4-Cyano-2-fluorphenoxy)-phenoxy)-propionsäurebutylester (Cyhalofop-butyl,

DEH-112)

B2) "Einkernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z. B.

2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (s. EP-A-2925),

2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A-3114),

2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurebutylester (Pirifenop-butyl),

2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäure-methylester

(Haloxypop-methyl, s. EP-A-3890) und andere Ester sowie entsprechende Wirkstoffe aus der D-Reihe (Haloxypop-P),

2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäure-ethylester (s. EP-A-3890),

(2R)-2-(4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester

(Clodinafop-propargyl, s. EP-A-191736),

2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurebutylester (Fluazifop-

butyl) und andere Ester sowie entsprechende Wirkstoffe aus der D-Reihe (Fluazifop-P),

Isoxapyrifop (HOK-868)

B3) "Zweikernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z. B.

2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure-methylester, -ethyl und tetrahydrofuran-2-ylmethylester (Quizalofop-methyl, -ethyl und -tefuryl) sowie entsprechende Wirkstoffe aus der D-Reihe (Quizalofop-P),

2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. J. Pest. Sci. Vol. 10, 61 (1985)),

2R-2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure und -2-isopropylidenaminoxyethylester (Propaquizafop),

2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (Fenoxaprop-ethyl), dessen D(+) Isomer (Fenoxaprop-P-ethyl) und

2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (s. DE-A-2640730).

Bevorzugt geeignete Phenoxypropionsäurederivate sind:

Diclofop-methyl, Cyhalofop-butyl, Pirifenop-butyl, Haloxifop-methyl, Haloxifop-P-methyl, Clodinafop-propargyl, Fluazifop-butyl, Fluazifop-P-butyl, Quizalofop-methyl oder -ethyl oder -tefuryl, Quizalofop-P-methyl oder -ethyl oder -tefuryl, Propaquizafop, Fenoxaprop-ethyl, Fenoxaprop-P-ethyl.

Insbesondere geeignet sind Fenoxaprop-ethyl, Fenoxaprop-P-ethyl, Clodinafop-propargyl und Cyhalofop-butyl.

Wenn Herbizidwirkstoffe aus der Phenoxypropionsäure-reihe in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sind, sind zweckmäßig beispielsweise Mengen von 0,5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 15 Gew.-% an Phenoxypropionsäure(derivat) bezogen auf das Gewicht der Formulierung enthalten.

Bevorzugt sind als Komponente b) in den Formulierungen auch Safener, die zweckmäßig und in der Regel in der dem Fachmann bekannten Weise auf einzelne oder mehrere der enthaltenen Wirkstoffe abgestimmt sind. Im Allgemeinen kommen als Safener beispielsweise folgende Wirkstoffe in Frage:

- (a) Verbindungen vom Typ der Dichlorphenylpyrazolin-3-carbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäureethylester (S1-1) ("Mefenpyr-diethyl", PM, S. 781-782), und verwandte Verbindungen, wie sie in der WO 91/07874 beschrieben sind,
- (b) Derivate der Dichlorphenylpyrazolcarbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-2), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-isopropyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-3), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)pyrazol-3-carbonsäureethyl-ester (S1-4), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-5) und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-333 131 und EP-A-269 806 beschrieben sind.
- (c) Verbindungen vom Typ der Triazolcarbonsäuren, vorzugsweise Verbindungen wie Fenchlorazol(-ethylester), d.h.

- 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1H)-1,2,4-triazol-3-carbonsäureethylester (S1-6), und verwandte Verbindungen EP-A-174 562 und EP-A-346 620);
- (d) Verbindungen vom Typ der 5-Benzyl- oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, oder der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure vorzugsweise Verbindungen wie 5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-7) oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-8) und verwandte Verbindungen, wie sie in WO 91/08202 beschrieben sind, bzw. der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-carbonsäureethylester (S1-9) ("Isoxadifen-ethyl") oder -n-propylester (S1-10) oder der 5-(4-Fluorphenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-11), wie sie in der deutschen Patentanmeldung (WO-A-95/07897) beschrieben sind.
- (e) Verbindungen vom Typ der 8-Chinolinoxinessigsäure (S2), vorzugsweise (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-(1-methyl-hex-1-yl)-ester (Common name "Cloquintocet-mexyl" (S2-1) (siehe PM, S. 263-264) (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester (S2-2), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-4-allyl-oxy-butylester (S2-3), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-1-allyloxy-prop-2-ylester (S2-4), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäureethylester (S2-5), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäuremethylester (S2-6), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäureallyylester (S2-7), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-2-(2-propyliden-iminoxy)-1-ethylester (S2-8), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-2-oxo-prop-1-ylester (S2-9) und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-86 750, EP-A-94 349 und EP-A-191 736 oder EP-A-0 492 366 beschrieben sind.
- (f) Verbindungen vom Typ der (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure)-malonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure)-malonsäurediethylester, (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure)-malonsäurediallyylester, (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure)-malonsäure-methyl-ethylester und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-0 582 198 beschrieben sind.
- (g) Wirkstoffe vom Typ der Phenoxyessig- bzw. -propionsäurederivate bzw. der

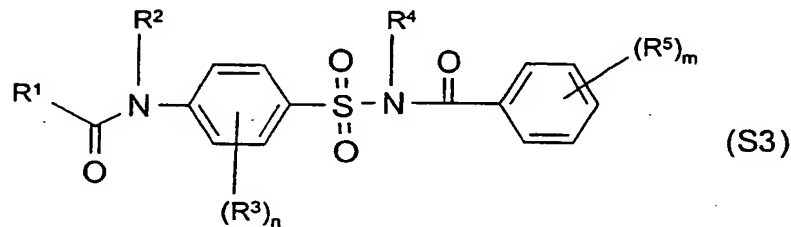
aromatischen Carbonsäuren, wie z.B. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure(ester) (2,4-D), 4-Chlor-2-methyl-phenoxy-propionester (Mecoprop), MCPA oder 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure(ester) (Dicamba).

- (h) Wirkstoffe vom Typ der Pyrimidine, die als bodenwirksame Safener in Reis angewendet werden, wie z. B.
"Fenclorim" (PM, S. 512-511) (= 4,6-Dichlor-2-phenylpyrimidin), das als Safener für Pretilachlor in gesätem Reis bekannt ist,
- (i) Wirkstoffe vom Typ der Dichloracetamide, die häufig als Voraufaufsafener (bodenwirksame Safener) angewendet werden, wie z. B.
"Dichlormid" (PM, S. 363-364) (= N,N-Diallyl-2,2-dichloracetamid),
"R-29148" (= 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyl-1,3-oxazolidin von der Firma Stauffer),
"Benoxacor" (PM, S. 102-103) (= 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin).
"PPG-1292" (= N-Allyl-N-[(1,3-dioxolan-2-yl)-methyl]-dichloracetamid von der Firma PPG Industries),
"DK-24" (= N-Allyl-N-[(allylaminocarbonyl)-methyl]-dichloracetamid von der Firma Sagro-Chem),
"AD-67" oder "MON 4660" (= 3-Dichloracetyl-1-oxa-3-aza-spiro[4,5]decan von der Firma Nitrokemia bzw. Monsanto),
"Diclonon" oder "BAS145138" oder "LAB145138" (= 3-Dichloracetyl-2,5,5-trimethyl-1,3-diazabicyclo[4.3.0]nonan von der Firma BASF) und
"Furilazol" oder "MON 13900" (siehe PM, 637-638) (= (RS)-3-Dichloracetyl-5-(2-furyl)-2,2-dimethyloxazolidin)
- (k) Wirkstoffe vom Typ der Dichloracetonderivate, wie z. B.
"MG 191" (CAS-Reg. Nr. 96420-72-3) (= 2-Dichlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan von der Firma Nitrokemia), das als Safener für Mais bekannt ist,
- (l) Wirkstoffe vom Typ der Oxyimino-Verbindungen, die als Saatbeizmittel bekannt sind, wie z. B.
"Oxabetrinil" (PM, S. 902-903) (= (Z)-1,3-Dioxolan-2-ylmethoxyimino(phenyl)acetonitril), das als Saatbeiz-Safener für Hirse gegen Schäden von Metolachlor bekannt ist,

- "Fluxofenim" (PM, S. 613-614) (= 1-(4-Chlorphenyl)-2,2,2-trifluor-1-ethanon-O-(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-oxim, das als Saatbeiz-Safener für Hirse gegen Schäden von Metolachlor bekannt ist, und
- "Cyometrinil" oder "-CGA-43089" (PM, S. 1304) (= (Z)-Cyanomethoxyimino(phenyl)acetonitril), das als Saatbeiz-Safener für Hirse gegen Schäden von Metolachlor bekannt ist,
- (m) Wirkstoffe vom Typ der Thiazolcarbonsäureester, die als Saatbeizmittel bekannt sind, wie z. B.
- "Flurazol" (PM, S. 590-591) (= 2-Chlor-4-trifluormethyl-1,3-thiazol-5-carbonsäurebenzylester), das als Saatbeiz-Safener für Hirse gegen Schäden von Alachlor und Metolachlor bekannt ist,
- (n) Wirkstoffe vom Typ der Naphthalindicarbonsäurederivate, die als Saatbeizmittel bekannt sind, wie z. B.
- "Naphthalic anhydrid" (PM, S. 1342) (= 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid), das als Saatbeiz-Safener für Mais gegen Schäden von Thiocarbamatherbiziden bekannt ist,
- (o) Wirkstoffe vom Typ Chromanessigsäurederivate, wie z. B.
- "CL 304415" (CAS-Reg. Nr. 31541-57-8) (= 2-(4-Carboxy-chroman-4-yl)-essigsäure von der Firma American Cyanamid), das als Safener für Mais gegen Schäden von Imidazolinonen bekannt ist,
- (p) Wirkstoffe, die neben einer herbiziden Wirkung gegen Schadpflanzen auch Safenerwirkung an Kulturpflanzen wie Reis aufweisen, wie z. B.
- "Dimepiperate" oder "MY-93" (PM, S. 404-405) (= Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenylethylester), das als Safener für Reis gegen Schäden des Herbizids Molinate bekannt ist,
- "Daimuron" oder "SK 23" (PM, S. 330) (= 1-(1-Methyl-1-phenylethyl)-3-p-tolyl-harnstoff), das als Safener für Reis gegen Schäden des Herbizids Imazosulfuron bekannt ist,
- "Cumyluron" = "JC-940" (= 3-(2-Chlorphenylmethyl)-1-(1-methyl-1-phenylethyl)-harnstoff, siehe JP-A-60087254), das als Safener für Reis gegen Schäden einiger Herbizide bekannt ist,
- "Methoxyphenon" oder "NK 049" (= 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon),

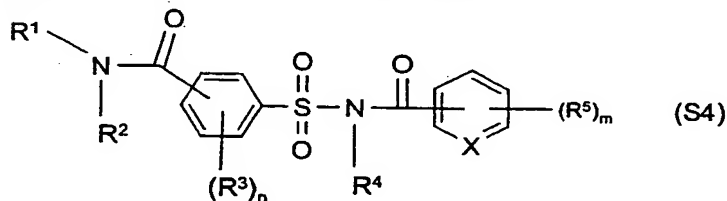
das als Safener für Reis gegen Schäden einiger Herbizide bekannt ist,
 "CSB" (= 1-Brom-4-(chlormethylsulfonyl)-benzol) (CAS-Reg. Nr. 54091-06-4
 von Kumiai), das als Safener gegen Schäden einiger Herbizide in Reis
 bekannt ist,

- (q) N-Acylsulfonamide der Formel (S3) und ihre Salze,



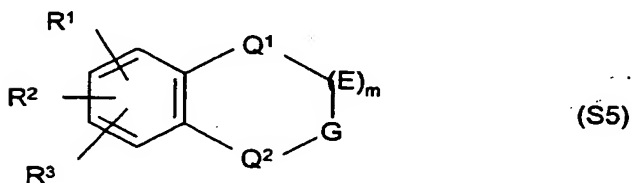
wie sie in WO-A-97/45016 beschrieben sind,

- (r) Acylsulfamoylbenzoesäureamide der allgemeinen Formel (S4),
 gegebenenfalls auch in Salzform,



wie sie in der Internationalen Anmeldung Nr. PCT/EP98/06097 beschrieben
 sind, und

- (s) Verbindungen der Formel (S5),



wie sie in der WO-A 98/13 361 beschrieben sind,
 einschließlich der Stereoisomeren und den in der Landwirtschaft gebräuchlichen
 Salzen.

Von besonderem Interesse sind unter den genannten Safenern sind Mefenpyr-diethyl (S1-1), Isoxadifen-ethyl (S1-9) und Cloquintocet-mexyl (S2-1), insbesondere (S1-1) oder (S1-9) in Formulierungen mit einem Sulfonylharnstoff als herbizidem Wirkstoff, auch als alleinigem Wirkstoff, oder insbesondere auch (S1-1) oder (S1-9) in Formulierungen, welche Sulfonylharnstoff und als weiteren herbiziden Wirkstoff Fenoxaprop-ethyl oder Fenoxaprop-P-ethyl enthalten, und insbesondere auch (S2-1) in Formulierungen, welche Sulfonylharnstoff und als weiteren herbiziden Wirkstoff Clodinafop-propargyl enthalten.

Falls nicht mit speziellen Quellenangaben vermerkt, sind die genannten Wirkstoffe in der Regel in dem Handbuch "The Pesticide Manual", 11th edition, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 1997 und dort zitierter Literatur beschrieben.

Das Gewichtsverhältnis von Herbizid-Komponenten a) oder gegebenenfalls Herbizid-Komponenten a) und b) zu den Safenern unter der Komponente b) kann in einem weiten Bereich variieren, z. B. im Bereich von 1:200 bis 200:1, vorzugsweise 1:100 bis 100:1, insbesondere 1:20 bis 20:1, ganz besonders 1:10 bis 10:1.

Safener sind in den erfindungsgemäßen Formulierungen vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 15 Gew.-%, ganz bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Formulierung enthalten.

Die Wirkstoffkomponente b) bzw. Gemische von Wirkstoffen b) sind in der Regel in Mengen von 0,1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%, ganz besonders 3 bis 20 Gewichtsprozent in der erfindungsgemäßen Formulierung enthalten.

Der Gehalt an Komponenten a) und b) und gegebenenfalls zusätzlich weiteren Kombinationswirkstoffen (Gesamtwirkstoffgehalt) ist vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0,6 bis 50 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 25 Gew.-%.

%, ganz besonders 7 bis 20 Gew.-%.

Als organische Lösungsmittel (Komponente c) kommen beispielsweise in Frage:

1. Weitgehend unpolare Lösungsmittel wie
 - ♦ aromatische Kohlenwasserstoffe, die vom Benzol abgeleitet sind, wie z.B. Toluol, Xylole, Mesitylen, Diisopropylbenzol und dessen höhere Homologe, Indan und Naphthalinderivate wie 1-Methylnaphthalin, 2-Methylnaphthalin;
 - ♦ aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Pentan, Hexan, Octan, Cyclohexan, entsprechende Mineralöle aus der aliphatischen oder isoparaffinischen Reihe wie Lösemittel aus der ®Exol D-Reihe und ®Isopor-Reihe von Exxon,
 - ♦ Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. entsprechende "aromatische" Mineralöle, wie Mineralöle aus der ®Solvesso-Reihe (Exxon),
 - ♦ halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid,
 - ♦ halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Dichlorbenzole;
2. polare lipophile Lösemittel wie
 - ♦ Öle, z.B. Öle pflanzlicher oder tierischer Herkunft wie gemischte oder einheitliche Fettsäureglyzerinester (meist Triglyzeride) oder Fettsäureglykolester, jeweils vorzugsweise auf Basis von gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen, insbesondere 12 bis 22 C-Atomen, z. B. Maiskeimöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Leinöl, Sojaöl, Kokosöl, Palmöl, Distelöl und Rhizinusöl,
 - ♦ Ester aus der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Carbonsäureester (Monocarbonsäuremonoester), vorzugsweise Ester von aliphatischen Carbonsäuren mit 1 bis 24 C-Atomen und Alkanolen mit 1 bis 22 C-Atomen, insbesondere
 - a) (C₁-C₇)Alkancarbonsäure-(C₁-C₆)alkylester wie Essigester,
 - b) ölartige gesättigte oder ungesättigte (C₈-C₂₂)Fettsäure-(C₁-C₆)alkylester, wie Caprylsäurealkylester, Caprinsäurealkylester,

Laurinsäurealkylester, Palmitinsäurealkylester, Stearinsäurealkylester, Ölsäurealkylester, Linolsäurealkylester, Linolensäurealkylester, vorzugsweise jeweils mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkoholteil, und Derivate von pflanzlichen und tierischen Ölen, wie Rapssäure-(C₁-C₈)alkylester, vorzugsweise Rapssäuremethylester (= "Rapsöl-methylester") und Rapssäure-ethylester (= "Rapsöl-ethylester"),

- ♦ Ester aromatischer Carbonsäuren wie Phthalsäure-(C₁-C₁₂)alkylester, speziell Phthalsäure(C₄-C₈)alkylester, oder Ester anderer organischer Säuren,
 - ♦ Ester anderer organischer Säuren wie Alkylphosphonsäureester, z. B. [(C₁-C₁₈)Alkyl]-phosphonsäure-di-[(C₁-C₁₂)alkyl-und/oder -cycloalkyl]-ester, vorzugsweise ein [(C₄-C₁₆)Alkyl]-phosphonsäure-di-[(C₁-C₁₂)alkyl]-ester, insbesondere Oktanphosphonsäure-bis-(2-ethylhexyl)-ester (Hoe S 4326, Clariant).
3. Mischungen der unter 1 und/oder 2 genannten Lösemittel,
4. Gemische aus einem oder mehreren der unter 1 und 2 genannten Lösemitteln und einem Nebenanteil, d. h. weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 30 Gew.-%, insbesondere weniger als 15 Gew.-% eines polaren aprotischen oder protischen Lösemittels wie
- ♦ Ether wie Tetrahydrofuran (THF), Dioxan, Alkylenglykolmonoalkylether und -dialkylether, wie z.B. Propylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether oder -monoethylether, Diglyme und Tetraglyme;
 - ♦ Amide wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid und N-Alkylpyrrolidone, z. B. N-Methyl-pyrrolidon (NMP);
 - ♦ Ketone wie Aceton;
 - ♦ Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril und Benzonitril;
 - ♦ Sulfoxide und Sulfone wie Dimethylsulfoxid (DMSO) und Sulfolan;
 - ♦ ein- oder mehrwertige Alkohole mit vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-, iso-, sec- und tert-Butanol, n-

Hexanol, n-Octanol, n-Decanol, n-Dodecanol, Ethylenglycol und Glyzerin.

Bei der Wahl oder Zumischung von polaren Lösungsmittel sind solche bevorzugt, in dem oder in deren Mischung mit den übrigen organischen Lösemitteln der Sulfonylharnstoff nur wenig gelöst ist.

Als bevorzugte Lösemittel kommen in Frage:

- aromatische Lösemittel, die von Benzol abgeleitet sind, wie Xylol, Mesitylen, Indan, Diisopropylbenzol und höhere Homologe sowie 6-16C-Aromatengemische aus der ®Solvesso-Reihe von Exxon, wie z.B. Solvesso® 100 (Kp. 162-177 °C), Solvesso® 150 (Kp. 187-207 °C) und Solvesso® 200 (Kp. 219-282 °C), oder Gemische der genannten Lösungsmittel,
- nichtaromatische Lösemittel, z.B. die aliphatischen und isoparaffinischen Lösemittel aus der ®Exsol D- und ®Isopor-Reihe von Exxon, in Mischung mit einem aromatischen Lösemittel;
- Öle pflanzlicher Herkunft wie Fettsäureglyzerinester mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 22, insbesondere 18 C-Atome im Fettsäureteil, z. B. Rapsöl,
- (C₈-C₂₂)Fettsäure-(C₁-C₆)alkylester, wie Caprylsäurealkylester, Caprinsäurealkylester, Laurinsäurealkylester, Palmitinsäurealkylester, Stearinsäurealkylester, Ölsäurealkylester, Linolsäurealkylester, Linolensäurealkylester und Rapssäure-(C₁-C₆)alkylester, vorzugsweise Rapssäure-methylester (= "Rapsöl-methylester") und Rapssäure-ethylester (= "Rapsöl-ethylester"), insbesondere in Mischung mit einem aromatischen Lösemittel.

Besonders bevorzugte Lösemittel sind:

- aromatische Lösemittel, die von Benzol abgeleitet sind, wie Xylol, Mesitylen, Indan, Diisopropylbenzol,
- aromatische Lösemittel aus 6-16C-Aromatengemischen, z. B. Produkte aus der ®Solvesso-Reihe von Exxon, wie z.B. Solvesso® 100 (Kp. 162-177 °C), Solvesso® 150 (Kp. 187-207 °C) und Solvesso® 200 (Kp. 219-282 °C), oder Gemische der genannten Lösungsmittel,

- Mischungen aus nicht aromatischen Lösemitteln und aromatischen Lösungsmitteln, z. B. Mischungen aus aliphatischen und isoparaffinischen Lösemitteln aus der ®Exsol D- und ®Isopor-Reihe von Exxon und aromatischen Lösemitteln wie den obengenannten aromatischen Lösungsmitteln auf Benzolbasis oder Aromatengemischen wie Produkten aus der ®Solvesso-Reihe;
- (C₈-C₂₂)Fettsäure-(C₁-C₄)alkylester, wie Caprylsäurealkylester, Caprinsäurealkylester, Laurinsäurealkylester, Palmitinsäurealkylester, Stearinsäurealkylester, Ölsäurealkylester, Linolsäurealkylester, Linolensäurealkylester und Rapssäure-(C₁-C₄)alkylester, vorzugsweise Rapssäure-methylester (= "Rapsöl-methylester") und Rapssäure-ethylester (= "Rapsöl-ethylester"), insbesondere auch solche in Mischung mit einem der genannten aromatischen Lösemittel.

Der Gesamtlösemittelanteil liegt beispielsweise im Bereich von 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 40 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Formulierung.

Als Emulgatoren (Komponente d) kommen, einzeln oder in Kombination untereinander, vor allem Tenside in Frage, die in dem betreffenden Lösemittel löslich sind.

Erfindungsgemäß einsetzbare nichtionische Tenside können beispielsweise folgende sein:

- Ethoxylierte, gesättigte und ungesättigte aliphatische Alkohole, vorzugsweise ethoxylierte Fettalkohole mit 8 bis 24 C-Atomen im Alkylrest und 1 bis 100, insbesondere 2 bis 50 Ethylenoxy-Einheiten (EO) im Polyglykol-teil, z.B. ethoxylierter Isotridecylalkohol, Cocosfettalkohol, Oleylalkohol, Stearylalkohol, Talgfettalkohol, vorzugsweise ethoxylierter Isotridecyl- oder Oleylalkohol mit einem Ethoxylierungsgrad von 2 bis 20, bevorzugt 3 bis 8 EO, z.B. Tenside aus der ®Genapol-X- bzw. Genapol-O-Reihe von Clariant,
- Endständig veretherte ethoxylierte, gesättigte und ungesättigte aliphatische Alkohole, vorzugsweise endständige mit (C₁-C₆)Alkyl, insbesondere mit Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n, i-, sec- und t-Butyl veretherte ethoxylierte Fettalkohole

- mit 8 bis 24 C-Atomen im Alkylrest und 1 bis 100, insbesondere 2 bis 50 Ethylenoxy-Einheiten (EO) im Polyethylenglykol-teil, z.B. endständig mit Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i-, sec- und t-Butyl veretherte ethoxylierte Isotridecyl- oder Oleylalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von 2 bis 20, bevorzugt 3 bis 8 EO, z.B. Tenside aus der ®Genapol-X-alkylether bzw. Genapol-O-alkylether-Reihe von Clariant, vorzugsweise Genapol-X-060-methylether,
- Ethoxylierte Arylalkylphenole, vorzugsweise Tristyrylphenole mit einer mittleren EO-Kettenlänge im Bereich von 10 bis 80 EO, bevorzugt 16 bis 40 EO, wie beispielsweise die von Rhodia angebotenen Produkte ®Soprophor BSU, Soprophor CY/8, Soprophor S/25 oder Soprophor S/40-P,
 - Ethoxylierte Alkylphenole mit ein oder mehreren Alkylresten, beispielsweise mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise Nonylphenole, z.B. aus der ®Arkopal-N Reihe von Clariant mit einem Ethoxylierungsgrad von 2 bis 40 EO, bevorzugt 4 bis 15 EO,
 - Ethoxylierte Hydroxyfettsäuren, vorzugsweise Rizinusölderivate mit einem Ethoxylierungsgrad von 10 bis 80 EO, bevorzugt 30 bis 40 EO, wie beispielsweise ®Emulsogen EL und Emulsogen EL 400 von Clariant,
 - Tenside aus der Gruppe der ethoxylierten Sorbitanester, z.B. ®Atplus 309 F (ICI),
 - Block-copolymere aus Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) unterschiedlicher Kettenlängen, z. B. mit einem Molekulargewicht der Polypropylenoxid-Einheit zwischen 200 und 10000, vorzugsweise 1000 bis 4000, wobei der Polyethylenglykolanteil vorzugsweise 10 bis 80 Gewichtsprozent beträgt, beispielsweise nichtionische Tenside aus der Serie ®Pluronic (BASF), wie Pluronic L und Pluronic PE, oder ®Synperonic (Uniqema), wie Synperonic PE P 75 und Synperonic PE L 121,
 - Kondensationsprodukte aus EO-PO-Block-copolymeren und Ethylendiamin, z. B. mit einem Molekulargewicht der Polypropylenoxid-Einheit zwischen 200 und 10000, vorzugsweise 2000 bis 6000, wobei der Polyethylenglykolanteil vorzugsweise 10 bis 80 Gewichtsprozent beträgt, beispielsweise nichtionische Tenside aus der Serie ®Pluronic T (BASF) oder ®Synperonic T (Uniqema), wie ®Synperonic T 707 oder ®Synperonic T 908.

Die chemische Stabilität des oder der enthaltenen Sulfonylharnstoffe kann in Abhängigkeit vom Typ des eingesetzten Emulgators variieren. Häufig wurde beobachtet, dass der Einsatz von Tensiden mit blockierter Hydroxyfunktion die Stabilität erhöht. Dieser Sachverhalt wird auch durch die Ausführungsbeispiele (siehe weiter unten) gestützt. So wird bei den Formulierungen, die beispielsweise den Methylether von ®Genapol X-060 enthalten (siehe Tabelle 1, Beispiele 7 und 8), nach Lagerung bei 35°C über 3 bis 4 Monate keine, oder nur geringfügige (< 5 %) chemische Zersetzung des Sulfonylharnstoffs (hier Iodosulfuron-methyl-natrium) beobachtet. Dagegen findet man unter gleichen Lagerbedingungen 10 bis 15 % Abbau, wenn als Emulgator nicht endgruppenblockierte Tenside wie ®Genapol X-060 (Beispiel 4) oder ®Genapol O-050 (Beispiel 10) eingesetzt werden. Bei Lagerung unter Umgebungstemperatur (20 bis 25°C) sind allerdings auch letztere Formulierungen lagerstabil. So weisen Formulierungen vom Typ 4 oder 12 auch nach 18-monatiger Lagerung in diesem Temperaturbereich noch den vollen Wirkstoffgehalt auf.

Der Anteil an Emulgator (Komponente d) liegt beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Formulierung.

Zur Verbesserung des Emulsionsvermögens kann zusätzlich ein ionisches, vorzugsweise öllösliches ionisches Tensid zugesetzt werden. Als ionische Tenside geeignet sind beispielsweise:

- Salze von Alkylarylsulfonsäuren mit linearer oder verzweigter Alkylkette,
- partielle Phosphorsäureester oder partielle Schwefelsäureester von jeweils ethoxylierten Di- und Tristyrylphenolen, jeweils als freie Säure oder Salze, z. B. Alkalimetallsalze, mit einem Ethoxylierungsgrad von 6 bis 16; beispielsweise
 - phosphatierte ethoxylierte Tristyrylphenole, beispielsweise mit 5 bis 20 EO, vorzugsweise 16 EO (®Soprophor FL, Rhodia),
 - phosphatierte ethoxylierte Alkylphenole (partielle Ester) oder deren Salze, z. B. ®Soprophor PA 17, 19, 21 oder 23 oder MB bzw. die Kaliumsalze

®Soprophor PS 17, 19, 21 oder 23;

- sulfatierte ethoxylierte Distyrylphenole mit vorzugsweise 5 bis 15 EO, z. B. ®Soprophor DSS 4, 5, 7 oder 15;
- sulfatierte ethoxylierte Tristyrylphenole mit vorzugsweise 5 bis 20 EO, insbesondere 16 EO, z. B. ®Soprophor 4 D 384.

Bevorzugt sind Alkalimetallsalze und Erdalkalimetallsalze von Alkylbenzolsulfonsäuren, insbesondere Dodecylbenzolsulfonsäure-calciumsalz (®Phenylsulfonat CA, ®Phenylsulfonat CAL (beide Clariant) oder ®Emcol P 18.60, ®Emcol P 58.60 (beide Witco)).

Der Anteil an ionischem Emulgator (Komponente e) liegt beispielsweise im Bereich von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Formulierung.

Vorzugsweise ist das Gewichtsverhältnis von Komponenten a) + b) zu Komponenten d) + e) im Bereich von 10:1 bis 1:100, insbesondere 2:1 bis 1:50, ganz besonders 1:1 bis 1:5.

Zur Kontrolle des Sedimentationverhaltens des dispergierten Sulfonylharnstoffes enthalten die Formulierungen vorzugsweise Verdickungs- und/oder Thixotropiermittel (Komponente f). In Frage kommen hierbei synthetische oder natürliche mineralische Produkte und/oder organische rheologische Additive, insbesondere solche, die für nichtwässrige Formulierungen geeignet sind.

Aus der Klasse der mineralischen Verdicker kommen reine Kieselsäuren in Frage, z.B. vom Typ ®Sipernat, ®Wessalon oder ®Aerosil von Degussa, oder Mischoxide, z. B. Magnesium-Aluminiumsilikate wie Attapulgit (®Attagel 40, Attagel 50 von Engelhard) oder Magnesium-Schichtsilikate wie Bentonite oder Hectorite. Besonders geeignet sind z.B. organisch modifizierte Hectorite wie ®Bentone 27, Bentone 34 oder Bentone 38, die von Rheox hergestellt werden.

Weitere geeignete organische Additive zur Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften der Formulierung sind Verdickungs- und/oder Thixotropiermittel aus der Gruppe bestimmter Polyamide wie ®Thixa SR, ®Mixatrol SR 100 oder ®Mixatrol TSR sowie Polyester wie ®Thixatrol 289; alle Produkte von Rheox. Produkte auf Basis von Rizinusöl wie ®Thixicia E, ®Thixain R, ®Thixatrol ST oder ®Thixatrol GST, ebenfalls von Rheox, erwiesen sich als besonders wirkungsvoll zur Verhinderung einer Sedimentation des Sulfonylharnstoffes.

Die Formulierungen können ohne die Komponente (f) hergestellt werden und sind in Einzelfällen, in Abhängigkeit von Konzentration und Sedimentationstendenz des Sulfonylharnstoffs, auch ausreichend stabil. Die bevorzugt einzusetzenden Mengen an Verdickungs- und Thixotropiermittel hängen von der jeweiligen Zusammensetzung des Lösemittel-Tensid-Gemisches ab und liegen in der Regel im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Formulierung.

Die genannten Formulierungshilfsmittel wie Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind übliche oder bekannte Hilfsmittel und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; van Valkenburg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976.

Weitere Quellen sind die Datenblätter und Firmenprospekte der jeweiligen Hersteller- und Handelsfirmen.

Die Zubereitungen sind beispielsweise gekennzeichnet durch

- a) 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Sulfonylharnstoffe,
 - b) 0,1 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Wirkstoffe, die partiell oder ganz in der Komponente c) gelöst sind, beispielsweise 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Herbizide, z. B. Phenoxypropionsäurederivate, oder 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Safener oder 0,6 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5,1 bis 15 Gew.-% eines Gemisches von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Herbizid, z. B. eines Phenoxypropionsäurederivats, und 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-% Safener,
 - c) 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 40 bis 80 Gew.-% organisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch,
 - d) 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Emulgatoren,
 - e) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer ionischer Emulgatoren,
 - f) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Verdickungs- oder Thixotropiermittel,
- und kein Wasser oder bis zu 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise kein Wasser oder bis zu 10 Gew.-% Wasser, insbesondere in gelöster Form enthalten, wobei der Gehalt an Komponenten a) und b) (Gesamtwirkstoffgehalt) im Bereich von 0,1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0,6 bis 50 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 25 Gew.-% ist.

Die Gewichtsprozentangaben beziehen sich dabei jeweils auf das Gewicht der gesamten Zubereitung.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate, die selbst

Suspensionen darstellen, kann nach an sich üblichen Verfahren erfolgen, die für die Herstellung von Suspensionen geeignet sind. Gemäß einem Standardverfahren werden sämtliche Komponenten in geeigneten Apparaten gemischt und vermahlen, beispielsweise mit einer Rührwerkskugelmühle vermahlen. Für die Feinverteilung des festen Sulfonylharnstoffs sind in der Regel mittlere Korngrößen von 50 µm oder weniger, vorzugsweise 10 µm oder weniger, insbesondere 1 bis 5 µm zweckmäßig.

Die erfindungsgemäßen nicht-wässrigen oder wasserarmen Suspensionskonzentrate ermöglichen die Herstellung einer flüssigen stabilen Zubereitung von Sulfonylharnstoffen mit anwendungstechnisch günstigen Eigenschaften. Ebenso lassen sich erfindungsgemäß stabile Zubereitungen für die gemeinsame Formulierung von herbiziden Sulfonylharnstoffen und Safenern oder Sulfonylharnstoffen mit Herbiziden wie aus der Reihe der Phenoxypropionsäurederivate nebst dazu einsetzbaren Safenern herstellen.

Die Stabilität der Formulierungen ist in besonderen Fällen auch unter thermischer Belastung hervorragend. Darüberhinaus weisen die Formulierungen vielfach günstige anwendungstechnische Eigenschaften auf. Bei der Anwendung der Suspensionskonzentrate, bei der sie üblicherweise zunächst mit Wasser zu versprühbaren Suspensionen auf die Anwendungskonzentration verdünnt und ausgebracht werden, erhält man im Vergleich zu den WP-Formulierungen oder den WG-Formulierungen vergleichbare oder sogar verbesserte herbizide Wirkungen. Ähnlich werden bei Mischformulierungen mit Safenern oder Herbiziden wie den Phenoxypropionaten, gegebenenfalls in Gegenwart von Safenern, im Vergleich mit Tankmischungen aus Einzelformulierungen der Sulfonylharnstoffe, Safener bzw. Phenoxypropionate und gegebenenfalls Safenern gleich gute oder oft sogar erhöhte oder länger anhaltende herbizide Wirkung bei gleicher Selektivität in Kulturen beobachtet.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Zubereitung als Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung von Schadpflanzen.

Dabei kann man so verfahren, dass man eine wirksame Menge der herbiziden Zubereitung zu einer wässrigen Suspension auf die Anwendungskonzentration verdünnt und die wässrige Suspension auf die Schadpflanzen, Teile der Pflanzen, Pflanzensamen, die Fläche, auf der die Pflanzen wachsen oder bekämpft werden sollen, oder eine Anbaufläche von Nutzpflanzen, die vor Schadpflanzen geschützt werden soll, appliziert.

In den nachfolgenden Tabellen sind einige Formulierungen aufgeführt, die bei Lagerung über 3 Monate bei 35 °C stabil sind und insbesondere auch keinen Abbau oder nur geringfügigen Abbau (weniger als 5 %) der Wirkstoffe (Herbizid/Safener) aufweisen. Die Suspensionskonzentrate wurden durch Mischen und Vermahlen der Komponenten in einer Rührwerkskugelmühle hergestellt.

In den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 beziehen sich die Mengenangaben, inklusive Prozentangaben, auf das Gewicht, sofern nichts anders definiert ist.

Abkürzungen zu Tabellen 1 und 2:

Iodosulfuron =	3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-carboxy-5-iod-phenylsulfonyl)-harnstoff,
Iodosulfuron-methyl-natrium =	3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-iod-phenylsulfonyl)-harnstoff-natriumsalz,
Fenoxaprop-P-ethyl =	(R)-2-[4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy]-propionsäureethylester
Sulfonylharnstoff A1 =	N,N-Dimethyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-formylaminobenzamid
Sulfonylharnstoff A2 =	2-[3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-methylsulfonylamidomethyl-benzoesäuremethylester
Mefenpyr-diethyl =	1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäureethylester

Isoxadifen-ethyl =	5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-carbonsäureethylester
®Solvesso 150 =	Mineralöl mit Aromatenanteilen; Siedebereich 187-207 °C
®Solvesso 200 =	Mineralöl mit Aromatenanteilen; Siedebereich 219-282 °C
Rapssäure-methylester =	Rapsölderivat
®Genapol X-060 =	Ethoxylierter Isotridecylalkohol mit 6 EO (Clariant)
®Genapol X-060-methylether =	endständig mit Methyl veretheretes Genapol X-060
®Genapol X-150 =	Ethoxylierter Isotridecylalkohol mit 15 EO (Clariant)
®Genapol O-050 =	Ethoxylierter ungesättigter (C ₁₆ -C ₁₈) Fettalkohol (überwiegend Oleylalkohol) mit 5 EO (Clariant)
®Pluronic L 121, entspricht ®Synperonic L 121 =	Block-copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid
®Soprophor S/40-P =	Ethoxyliertes Tristyrylphenol mit 40 EO
®Soprophor BSU =	Ethoxyliertes Tristyrylphenol mit 16 EO
®Atplus 309 F =	Ethoxylierte Sorbitanester
®Emulsogen EL 400 =	Ethoxylierte Fettsäure
®Emcol P 18.60 =	Dodecylbenzolsulfonsäure-calciumsalz
®Bentone 27 =	organisch modifiziertes Hectorite (mineralischer Verdicker)
®Bentone 38 =	organisch modifiziertes Hectorite (mineralischer Verdicker)
®Thixatrol ST =	Thixotropiermittel auf Basis eines organischen Rhizinusölderivats

Tabelle 1: Beispiele für Suspensionskonzentrate

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Iodosulfuron									1,1	1,1	1,1	
Iodosulfuron-methyl-natrium	3,8	1,9	1,0	1,0	1,1	1,1	0,8	0,8				1,3
Fenoxaprop-P-ethyl	22,9	11,5	7,8	7,8	6,4	6,6	6,2	6,2	6,5	6,5	6,5	7,8
Mefenpyr-diethyl	11,4	5,8	3,9	3,9	3,2	3,3	2,3	2,3	3,2	3,2	3,2	3,9
Solnesso 150	40,7											
Solnesso 200		63,0	71,8	73,5			77,9	76,9				83,0
Rapssäure-methylester					72,3	71,2			71,2	75,4	71,4	
Pluronic L 121			12,0									
Genapol X-060	10,0	12,0	1,0			12,0					12,0	1,0
Genapol X-060-methylether							10,0	10,0				
Genapol O-050										12,0		
Soprophor S/40-P	8,0											
Soprophor BSU				12,0								
Emcol P 18.60		4,0	1,0			4,0	2,0	2,0	4,0		4,0	1,0
Bentone 27	3,2											
Bentone 38		1,8	1,5	1,8	2,0	1,8			2,0	1,8	1,8	2,0
Thixatrol ST							0,8	0,8				
Atplus 309 F					15,0				12,0			
Emulsogen EL 400								1,0				

Tabelle 2: Beispiele für Suspensionskonzentrate

Beispiel Nr.	2/1	2/2	2/3	2/4	2/5	2/6
Sulfonylharnstoff A1	2,3	2,3	4,7	4,7		
Isoxadifen-ethyl	2,3	2,3	4,7	4,7		
Sulfonylharnstoff A2					2,9	2,9
Mefenpyr-diethyl					8,7	8,7
Solvesso 200	33,3	33,3	28,4	33,8	69,9	70,4
Rapssäure-methylester	44,1	44,1	35,4	38,8		
Genapol X-060	12,0		20,8	12,0	12,0	
Genapol X-150						12,0
Emcol P 18.60	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Bentone 38	2,0	2,0	2,0	2,0	2,5	2,0
Atplus 309 F		12,0				

Vergleichsbeispiele

Die Formulierungen der Beispiele 1 bis 12 aus Tabelle 1 sind bezüglich der Wirkstoffe 3 Monate bei 35 °C lagerstabil. Die Formulierungen der Beispiele 2/1 bis 2/4 sind für 4 Monate bei 40°C lagerstabil. Die Formulierungen der Beispiele 5 und 6 sind sogar bei höheren Temperaturen stabil, beispielsweise bei 54°C über zwei Wochen.

Werden die Wirkstoffe dagegen als Suspoemulsionen gemäß EP-A-0514769 formuliert, beobachtet man unter jeweils gleichen Lagerbedingungen weitgehende Zersetzung der jeweiligen Wirkstoffe aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe.

Patentansprüche

1. Zubereitungen in Form von flüssigen Suspensionskonzentraten, dadurch gekennzeichnet, dass sie
 - a) einen oder mehrere feste herbizide Wirkstoffe aus der Reihe der Sulfonylharnstoffe in suspendierter Form,
 - b) einen oder mehrere Wirkstoffe, die partiell oder ganz in der Komponente c) gelöst sind,
 - c) ein organisches Lösemittel oder Lösemittelgemisch,
 - d) einen oder mehrere nichtionische Emulgatoren,
 - e) gegebenenfalls einen oder mehrere ionische Emulgatoren,
 - f) gegebenenfalls ein oder mehrere Verdickungs- oder Thixotropiermittel und kein Wasser oder bis zu 30 Gewichtsprozent Wasser in gelöster Form enthalten.

2. Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie
 - a) 0,1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Sulfonylharnstoffe,
 - b) 0,1 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Wirkstoffe, die partiell oder ganz in der Komponente c) gelöst sind,
 - c) 5 bis 95 Gew.-% organisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch,
 - d) 0,5 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Emulgatoren,
 - e) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer ionischer Emulgatoren,
 - f) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Verdickungs- oder Thixotropiermittel, und kein Wasser oder bis zu 20 Gewichtsprozent Wasser in gelöster Form enthalten, wobei der Gehalt an Komponenten a) und b) (Gesamtwirkstoffgehalt) im Bereich von 0,1 bis 60 Gew.-% ist.

3. Zubereitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente b) 0,5 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer substituierter Phenoxypropionsäurederivate oder 0,1 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Safener oder 0,6 bis 60 Gew.-% eines Gemisches von 0,5 bis 50 Gew.-% Phenoxypropionsäurederivat und 0,1 bis 40 Gew.-% Safener enthält.

4. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie
- a) 0,1 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Sulfonylharnstoffe,
 - b) 2 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Phenoxypropionsäurederivate oder 0,1 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Safener oder 3 bis 50 Gew.-% eines Gemisches von 2 bis 30 Gew.-% Phenoxypropionsäurederivat und 0,1 bis 40 Gew.-% Safener,
 - c) 10 bis 90 Gew.-% organisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch,
 - d) 0,5 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Emulgatoren,
 - e) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer ionischer Emulgatoren,
 - f) 0,1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Verdickungs- oder Thixotropiermittel,
- und kein Wasser oder bis zu 10 Gewichtsprozent Wasser in gelöster Form enthalten, wobei der Gehalt an Komponenten a) und b) (Gesamtwirkstoffgehalt) im Bereich von 0,6 bis 50 Gew.-% ist.
5. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie
- a) 0,2 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Sulfonylharnstoffe,
 - b) 5 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Phenoxypropionsäurederivate oder 0,1 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Safener oder 5,1 bis 15 Gew.-% eines Gemisches von 5 bis 10 Gew.-% Phenoxypropionsäurederivat und von 0,1 bis 5 Gew.-% Safener,
 - c) 40 bis 80 Gew.-% organisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch,
 - d) 5 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Emulgatoren,
 - e) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer ionischer Emulgatoren,
 - f) 0,2 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Verdickungs- oder Thixotropiermittel,
- und kein Wasser oder bis zu 10 Gewichtsprozent Wasser in gelöster Form enthalten, wobei der Gehalt an Komponenten a) und b) (Gesamtwirkstoffgehalt) im Bereich von 2,5 bis 25 Gew.-% ist.
6. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,

dass sie als Komponente a) einen oder mehrere Sulfonylhamstoffe aus der Gruppe Chlorsulfuron, Chlorimuron-ethyl, Metsulfuron-methyl, Triasulfuron, Cinosulfuron, Prosulfuron, Ethametsulfuron-methyl, Sulfometuron-methyl, Tribenuron-methyl, Bensulfuron-methyl, Primisulfuron-methyl, Iodosulfuron-methyl, Triflusulfuron-methyl, Oxasulfuron, 2-[3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-methylsulfonylamidomethyl-benzoesäuremethylester, N,N-Dimethyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-formylaminobenzamid, Thifensulfuron-methyl, Amidosulfuron, Ethoxysulfuron und deren Salze, insbesondere Chlorsulfuron, Chlorimuron-ethyl, Metsulfuron-methyl, Triasulfuron, Cinosulfuron, Prosulfuron, Ethametsulfuron-methyl, Sulfometuron-methyl, Tribenuron-methyl, Bensulfuron-methyl, Primisulfuron-methyl, Iodosulfuron-methyl-natrium, Triflusulfuron-methyl, 2-[3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-methylsulfonylamidomethyl-benzoesäuremethylester, N,N-Dimethyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-formylaminobenzamid, Thifensulfuron-methyl, Amidosulfuron, Ethoxysulfuron und deren Salzen enthalten.

7. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente b) einen oder mehrere Herbizide aus der Gruppe Diclofop-methyl, Cyhalofop-butyl, Pirifenop-butyl, Haloxyfop-methyl, Haloxyfop-P-methyl, Clodinafop-propargyl, Fluazifop-butyl, Fluazifop-P-butyl, Quizalofop-methyl oder -ethyl oder -tefuryl, Quizalofop-P-methyl oder -ethyl oder -tefuryl, Propaquizafop, Fenoxaprop-ethyl, Fenoxaprop-P-ethyl und gegebenenfalls einen Safener enthalten.

8. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente c)

1. ein unpolares Lösungsmittel aus der Gruppe
 - aromatische Lösungsmittel, die von Benzol abgeleitet sind,
 - aliphatische Kohlenwasserstoffe und
 - Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder
2. ein polares lipophiles Lösungsmittel aus der Gruppe
 - Öle,
 - Ester aus der Gruppe der aliphatischen Carbonsäureester,

- Ester aromatischer Carbonsäuren,
- Ester anderer organischer Säuren und
- Gemische der genannten Lösungsmittel oder

3. Gemische aus Lösungsmittel aus 1. und 2. enthalten.

9. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente d) einen Emulgator oder ein Emulgatorgemisch aus der Gruppe

- Ethoxylierte, gesättigte und ungesättigte aliphatische Alkohole,
 - endständig veretherte ethoxylierte, gesättigte und ungesättigte aliphatische Alkohole,
 - ethoxylierte Arylalkylphenole,
 - ethoxylierte Alkylphenole mit ein oder mehreren Alkylresten,
 - ethoxylierte Hydroxyfettsäuren,
 - Tenside aus der Gruppe der ethoxylierten Sorbitanester,
 - Block-copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid,
 - Kondensationsprodukte aus EO-PO-Block-copolymeren und Ethylendiamin und
 - Gemische der genannten nichtionischen Tenside
- enthalten.

10. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente f) ein Verdickungs- oder Thixotropiermittel aus der Gruppe synthetischer mineralischer Produkte, natürlicher mineralischer Produkte und organischer Additive enthalten.

11. Verfahren zur Herstellung einer Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten der Zubereitung mischt und gegebenenfalls vermahlt.

12. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpflanzen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wirksame Menge einer herbiziden Zubereitung gemäß einem der

Ansprüche 1 bis 10 zu einer wässrigen Suspension auf die Anwendungskonzentration verdünnt und die wässrige Suspension auf die Schadpflanzen, Teile der Pflanzen, Pflanzensamen, die Fläche, auf der die Pflanzen wachsen oder bekämpft werden sollen, oder eine Anbaufläche von Nutzpflanzen, die vor Schadpflanzen geschützt werden soll, appliziert.

13. Verwendung einer Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung von Schadpflanzen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09984

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N47/36 A01N25/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 554 015 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 4 August 1993 (1993-08-04) claims	1-13
X	WO 96 41537 A (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH) 27 December 1996 (1996-12-27) page 63, line 10 - line 17 page 7, line 26 -page 8, line 7 page 54	1-13
X,P	WO 00 25586 A (NOVARTIS ERFIND VERWALT GMBH ;ALLARD JEAN LOUIS (CH); LABHART CHRI) 11 May 2000 (2000-05-11) claims examples page 1, line 11	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 March 2001

Date of mailing of the international search report

29/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09984

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0554015 A	04-08-1993	AT 120076 T BR 9300297 A CA 2087930 A,C CN 1075846 A DE 69300089 D DE 69300089 T DK 554015 T ES 2073326 T HU 63937 A JP 6040823 A KR 253529 B MX 9300471 A PL 171086 B PL 172636 B RO 111533 B RU 2113793 C US 5411932 A ZA 9300557 A	15-04-1995 03-08-1993 29-07-1993 08-09-1993 27-04-1995 20-07-1995 06-06-1995 01-08-1995 29-11-1993 15-02-1994 15-04-2000 30-07-1993 28-03-1997 31-10-1997 29-11-1996 27-06-1998 02-05-1995 31-08-1993
WO 9641537 A	27-12-1996	DE 19520839 A AU 704539 B AU 6222596 A BG 102104 A BR 9608673 A CA 2222959 A CZ 9703954 A EP 0831707 A HU 9802298 A JP 11508243 T PL 324007 A SK 166597 A TR 9701560 T US 5990047 A	12-12-1996 29-04-1999 09-01-1997 31-08-1998 06-07-1999 27-12-1996 13-05-1998 01-04-1998 28-01-1999 21-07-1999 27-04-1998 08-07-1998 21-03-1998 23-11-1999
WO 0025586 A	11-05-2000	AU 1268600 A	22-05-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09984

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N47/36 A01N25/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 554 015 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 4. August 1993 (1993-08-04) Ansprüche	1-13
X	WO 96 41537 A (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH) 27. Dezember 1996 (1996-12-27) Seite 63, Zeile 10 - Zeile 17 Seite 7, Zeile 26 - Seite 8, Zeile 7 Seite 54	1-13
X,P	WO 00 25586 A (NOVARTIS ERFIND VERWALT GMBH ; ALLARD JEAN LOUIS (CH); LABHART CHRI) 11. Mai 2000 (2000-05-11) Ansprüche Beispiele Seite 1, Zeile 11	1-13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. März 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decorte, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09984

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0554015 A	04-08-1993	AT 120076 T	15-04-1995
		BR 9300297 A	03-08-1993
		CA 2087930 A,C	29-07-1993
		CN 1075846 A	08-09-1993
		DE 69300089 D	27-04-1995
		DE 69300089 T	20-07-1995
		DK 554015 T	06-06-1995
		ES 2073326 T	01-08-1995
		HU 63937 A	29-11-1993
		JP 6040823 A	15-02-1994
		KR 253529 B	15-04-2000
		MX 9300471 A	30-07-1993
		PL 171086 B	28-03-1997
		PL 172636 B	31-10-1997
		RO 111533 B	29-11-1996
		RU 2113793 C	27-06-1998
		US 5411932 A	02-05-1995
		ZA 9300557 A	31-08-1993
WO 9641537 A	27-12-1996	DE 19520839 A	12-12-1996
		AU 704539 B	29-04-1999
		AU 6222596 A	09-01-1997
		BG 102104 A	31-08-1998
		BR 9608673 A	06-07-1999
		CA 2222959 A	27-12-1996
		CZ 9703954 A	13-05-1998
		EP 0831707 A	01-04-1998
		HU 9802298 A	28-01-1999
		JP 11508243 T	21-07-1999
		PL 324007 A	27-04-1998
		SK 166597 A	08-07-1998
		TR 9701560 T	21-03-1998
		US 5990047 A	23-11-1999
WO 0025586 A	11-05-2000	AU 1268600 A	22-05-2000